

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-187692
(43)Date of publication of application : 04.07.2003

(51)Int.CI. H01J 9/02
H01J 11/02

(21)Application number : 2001-387404 (71)Applicant : TAIYO INK MFG LTD
(22)Date of filing : 20.12.2001 (72)Inventor : TOKAI HIROYUKI
SUZUKI NOBUYUKI

(54) BLACK PASTE COMPONENT, AND A PLASMA DISPLAY PANEL WITH BLACK PATTERN FORMED BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a black paste component having low contact resistance between a white layer part of a bus electrode, having a dual layer structure of white layer and black layer, and a transparent electrode (ITO layer) after calcination, and high degree of blackness of a panel, capable of forming a calcinated layer without yellowing.

SOLUTION: A fundamental first mode of a photo-curing component is a black paste component used for a black pattern of a plasma display panel containing (A) heat resistant black pigment, (B) conductive powder except silver, and (C) organic binder. The second mode contains (D) photopolymerizing monomer and (E) start of photopolymerization in addition to the above components. Further, the third mode contains (E) inorganic fine particles in addition to the above components.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-187692

(P2003-187692A)

(43) 公開日 平成15年7月4日(2003.7.4)

(51) Int CL'

H 01 J 9/02
11/02

識別記号

F I

H 01 J 9/02
11/02

テマコト*(参考)

F 5 C 0 2 7
B 5 C 0 4 0
Z

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全10頁)

(21) 出願番号

特願2001-387404(P2001-387404)

(22) 出願日

平成13年12月20日(2001.12.20)

(71) 出願人 591021305

太陽インキ製造株式会社

東京都練馬区羽沢二丁目7番1号

(72) 発明者 東海 裕之

埼玉県比企郡嵐山町大字大藏388番地 太
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72) 発明者 鈴木 信之

埼玉県比企郡嵐山町大字大藏388番地 太
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(74) 代理人 100097135

弁理士 ▲吉▼田 繁喜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒色ペースト組成物及びそれを用いて黒色パターンを形成したプラズマディスプレイパネル

(57) 【要約】

【課題】 焼成後において白黒二層構造のバス電極における白層部分と透明電極(I.T.O層)との接触抵抗が低く、かつパネルの黒色度が高く、しかも黄変のない焼成皮膜を形成できる黒色ペースト組成物を提供すること。

【解決手段】 本発明の光硬化性組成物の基本的な第一の態様は、プラズマディスプレイパネルの黒パターンに用いる黒色ペースト組成物であって、(A) 耐熱性黒色顔料、(B) 銀を除く導電性粉末、及び(C) 有機バインダーを含有することを特徴としており、また第二の態様は、上記成分に加えて(D) 光重合性モノマー、及び(E) 光重合開始を含有することを特徴としており、さらに第3の態様は上記成分に加えて(E) 無機微粒子を含有することを特徴としている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマディスプレイパネルの黒パターンに用いる黒色ペースト組成物であって、(A)耐熱性黒色顔料、(B)銀を除く導電性粉末、及び(C)有機ハインダーを含有することを特徴とする黒色ペースト組成物。

【請求項2】 さらに(D)光重合性モノマー、及び(E)光重合開始剤を含有することを特徴とする請求項1に記載の黒色ペースト組成物。

【請求項3】 さらに(F)無機微粒子を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の黒色ペースト組成物。

【請求項4】 前記耐熱性黒色顔料(A)が、四三酸化コバルト、銅-クロム系黒色複合酸化物、銅-鉄系黒色複合酸化物のなかから選ばれるいづれか少なくとも1種からなることを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の黒色ペースト組成物。

【請求項5】 前記導電性粉末(B)が、 SnO_2 、酸化インジウム、ITO、金属ドープ SnO_2 、Ni、 TiB_2 、ルテニウム化合物、ランタン化合物、ランタン複合酸化物、イットリウム複合酸化物、ビスマス複合酸化物のなかから選ばれるいづれか少なくとも1種からなることを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載の黒色ペースト組成物。

【請求項6】 前記請求項1~5のいずれか一項に記載の黒色ペースト組成物の焼成物から黒色パターンが形成されてなる前面基板を備えるプラズマディスプレイパネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プラズマディスプレイパネル（以下、PDPと略称する）の前面基板に精細な電極回路、ブラックマトリックスを形成するのに有用な黒色ペースト組成物、特にアルカリ現像型でかつ光硬化型の黒色ペースト組成物と、それを用いて白黒二層構造を有するバス電極の黒層（下層）、ブラックマトリックスを形成した前面基板を備えるPDPに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 PDPはプラズマ放電による発光を利用して映像や情報の表示を行う平面ディスプレイであり、パネル構造、駆動方法によってDC型とAC型に分類される。PDPによるカラー表示の原理は、リブ（隔壁）によって離間された前面ガラス基板と背面ガラス基板に形成された対向する両電極間のセル空間（放電空間）内でプラズマ放電を生じさせ、各セル空間内に封入されているHe、Xe等のガスの放電により発生する紫外線で背面ガラス基板内面に形成された蛍光体を励起し、3原色の可視光を発生させるものである。各セル空間は、DC型PDPにおいては格子状のリブにより区画され、一方、AC型PDPにおいては基板面に平行に列設された

リブにより区画されるが、いずれにおいてもセル空間の区画は、リブによりなされている。以下、添付図面を参照しながら簡単に説明する。

【0003】 図1は、フルカラー表示の3電極構造の面放電方式PDPの構造例を部分的に示している。前面ガラス基板1の下面には、放電のための透明電極3a又は3bと該透明電極のライン抵抗を下げるためのバス電極4a又は4bとからなる一对の表示電極2a、2bが所定のピッチで多数列設されている。これらの表示電極2a、2bの上には、電荷を蓄積するための透明誘電体層5（低融点ガラス）が印刷、焼成によって形成され、その上に保護層（MgO）6が蒸着されている。保護層6は、表示電極の保護、放電状態の維持等の役割を有している。一方、背面ガラス基板1の上には、放電空間を区画するストライプ状のリブ（隔壁）12と各放電空間内に配されたアドレス電極（データ電極）13が所定のピッチで多数列設されている。また、各放電空間の内面には、赤（14a）、青（14b）、緑（14c）の3色の蛍光体膜が規則的に配されている。フルカラー表示においては、前記のように赤、青、緑の3原色の蛍光体膜14a、14b、14cで1つの画素が構成される。さらに、放電空間を形成する一对の表示電極2a、2bの両側部には、画像のコントラストをさらに高めるために、同様にストライプ状のブラックマトリックス10が形成されている。なお、上記構造のPDPでは、一对の表示電極2aと2bの間に交流のパルス電圧を印加し、同一基板上の電極間で放電させるので、「面放電方式」と呼ばれている。また、上記構造のPDPでは、放電により発生した紫外線が背面基板1の蛍光体膜14a、14b、14cを励起し、発生した可視光を前面基板1の透明電極3a、3bを通して見る構造となっている。

【0004】 このような構造のPDPにおいて、前記バス電極4a、4bの形成は、従来、Cr-Cu-Crの3層を蒸着やスパッタリングにより成膜した後、フォトリソグラフィー法でパターニングが行われてきた。しかし、工程数が多く高コストとなるため、最近では、銀ペースト等の導電性ペーストをスクリーン印刷した後、焼成する方法、あるいは150μm以下の線幅とするためには、感光性導電性ペーストを塗布し、パターンマスクを通して露光した後、現像し、次いで焼成する方法が行われている。

【0005】 このようにしてバス電極4a、4bが形成されるPDPの前面基板においては、近年、画面のコントラストを向上させるために、バス電極を形成する際に、表示側となる下層（透明電極3a、3bと接触する層）に、黒色顔料と導電性粉末を含む黒色ペーストを印刷し、その上に銀ペーストを用いて白層を形成し、白黒二層構造の電極を形成する方法が、特開平4-272634号公報に示されている。この場合、上記黒色ペーストとしては、ルテニウム化合物を配合した樹脂組成物が

用いられている。

【0006】しかしながら、ルテニウム化合物は抵抗値が低い黒色顔料であるが、かかる材料は非常に高価であり、黒色顔料として使用する場合は、コストの面で問題があった。一方、導電性粉末としては、導電性、加工性、価格の面から銀粉が最も有効であり広く用いられている。しかしながら、銀粉を含む黒色ペーストでは、ITO層（透明電極）上に白黒二層構造のバス電極を形成する際に、焼成後に画面側からみたバス電極部分の黒色度が低下したり、基材と接触した部分の銀が拡散してITO層から外れたガラス基板が黄変するといった問題があった。また、銀粉を含む黒ペーストは、ブラックマトリックスの材料としても使用されている。しかしながら、ブラックマトリックスは、黄変しにくいITO上ではなく、簡単に黄変してしまうガラス上に作製されるため、わずかな銀成分が黒ペースト中に存在しても簡単にガラス基板や誘電体が銀の拡散により黄変し、画面全体の黄色度が大幅に高くなる傾向にあった。そのため、銀粉を含む黒ペーストは、ブラックマトリックスの材料としての特性を満足するには至らなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、このような従来技術が抱える課題を解決するためになされたものであり、その主たる目的は、焼成後において白黒二層構造のバス電極における白層部分と透明電極（ITO層）との接触抵抗が低く、かつパネルの黒色度が高く、しかも黄変のない焼成皮膜を形成でき、かつ経済性に優れる黒色ペースト組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、このような黒色ペースト組成物から高精細の黒色パターン、具体的には前面基板に形成される白黒二層構造のバス電極において、接触抵抗が低く、かつ充分な黒色度を有する黒層（下層）電極回路、ならびに充分な黒さを有するブラックマトリックスを形成した前面基板を備えるPDPを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決する為に銳意研究を行った結果、焼成後の色調に優れる耐熱性黒色顔料と、ガラス基材および誘電体への着色性が少なく、かつ抵抗値の低い導電性粉末とを選択組み合わせた事により課題を解決し、本発明に至った。即ち、本発明の黒色ペースト組成物は、（A）耐熱性黒色顔料、（B）銀を除く導電性粉末、及び（C）有機バインダーを含有することを特徴とし、第二の態様として、上記成分に加えて（D）光重合性モノマー、及び（E）光重合開始剤を含有することを特徴とし、更に第3の態様は上記成分に加えて（F）無機微粒子を含有することを特徴とした黒色ペースト組成物を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の黒色ペースト組成物にお

いて、耐熱性黒色顔料（A）は、PDPの基板作製工程においては500～600℃という高温焼成を伴うため、高温での色調安定性を有する無機顔料を用いる。具体的には、Cr、Co、Cu、Ni、Fe、Mnなどの酸化物および複合酸化物などがあるが、これらに限定されるものではなく、単独でもしくは2種以上を組みあわせて用いる事ができる。本発明では特に、銅一クロム系黒色複合酸化物、銅一鉄系黒色複合酸化物、四三酸化コバルトなどが、焼成後に形成される黒色皮膜が緻密なものとなり、かつ色調に優れることから、好適に用いられる。

【0010】また、上記耐熱性黒色顔料（A）は、平均粒径が5μm以下で、好ましくは0.05μm以上の微粒子を用いる。平均粒径が5μmよりも大きくなると、焼成皮膜の黒色度が低下しやすく好ましくない。更に、最大粒径が5μm以下で平均粒径が0.1～2μmの四三酸化コバルトを溶剤に均一に分散させたスラリーは、二次凝集物のないペーストとして使用することができる。

【0011】この耐熱性黒色顔料の配合量は、有機バインダー（C）100質量部当たり0.5～100質量部、好ましくは5～50質量部の範囲が適當である。この理由は、耐熱性黒色顔料の配合量が上記範囲よりも少ないと、焼成後に充分な黒さが得られず、一方、上記範囲を超える配合量では、光の透過性が劣化して解像性が低下するからである。

【0012】本発明の黒色ペースト組成物において、銀を除く導電性粉末（B）としては、導電性粉末自身の変色性やガラス基板、又は誘電体への着色性がない導電性粉末であれば使用でき、例えば、Au、Pt、Cu、Ni、SnO₂、ITO、金属ドープSnO₂、酸化インジウム、ルテニウム化合物、TiB₂、LaB₆等にランタン化合物、ランタン複合酸化物、イットリウム複合酸化物、ビスマス複合酸化物の中から選ばれる少なくとも1種が用いられる。上記の導電性粉末の中で、特に変色性や着色性のない導電性粉末であり、かつ、それ自身が黒色を有し、抵抗値の低い導電性粉末が好ましい。これらを満足する導電性粉末としては、SnO₂、ITO、金属ドープSnO₂、ルテニウム化合物、TiB₂、LaB₆等にランタン化合物、ランタン複合酸化物、イットリウム複合酸化物、ビスマス複合酸化物などが挙げられる。これらの導電性粉末を用いる事により、バス電極に用いた場合には黒色度を悪化させる事が無く、ブラックマトリックスとして用いた場合には黄変させる事無く充分な黒色度が得られる。その結果、パネル化後の輝度の低下や発行ムラの問題が発生せず、駆動マージンを大きく取れ、画面コントラストが良く黄変が少ないパネルの作製が可能となる。

【0013】この導電性粉末（B）は、平均粒径が10μm以下で、好ましくは平均粒径が0.05μm～10

μm の微粒子を用いることができる。この理由は、導電性粉末の粒径が $10\mu\text{m}$ より大きくなると、電極ラインパターンを形成する際にラインの直進性が悪くなったり、焼成後にラインパターンに膨れが発生しやすく電極のショートや直放電が発生する場合がある。一方、平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ 未満では、白黒二層構造のバス電極における黒層の焼成後膜厚と比較して非常に小さくなってしまい、バス電極の白層部分と透明電極（ITO層）との導通が取れにくくなり接触抵抗値があまり低くならない場合がある。この点、導電性粉末の平均粒径が $10\mu\text{m}$ より小さいと、電極ラインパターンを形成した場合、ラインの直進性を損なうことなく、バス電極の白層部分と透明電極（ITO層）との導通がどれ接触抵抗を下げることが可能となる。

【0014】この導電性粉末（B）の配合量は、耐熱性黒色顔料（A）100質量部当たり $0.05\sim300$ 質量部、好ましくは $0.1\sim200$ 質量部の範囲で用いる。この理由は、導電性粉末の配合量が上記範囲よりも少ないと、焼成後の接触抵抗値が十分に下がらない。一方、上記範囲の配合量を超えると、耐熱性黒色顔料の配合量に対し導電性粉末の配合量が多くなりすぎ、黒色度が悪くなる。

【0015】本発明の黒色ペースト組成物において、前記有機バインダー（C）は、特に限定されるものではないが、カルボキシル基を有する樹脂、又はそれ自体がエチレン性不飽和二重結合を有するカルボキシル基含有感光性樹脂及びエチレン性不飽和二重結合を有さないカルボキシル基含有樹脂のいずれも使用可能である。好適に使用できる樹脂（オリゴマー及びポリマーのいずれでもよい）としては、以下のようなものが挙げられる。

(1) (a) 不飽和カルボン酸と(b) 不飽和二重結合を有する化合物を共重合させることによって得られるカルボキシル基含有樹脂

(2) (a) 不飽和カルボン酸と(b) 不飽和二重結合を有する化合物の共重合体にエチレン性不飽和基をペンドントとして付加させることによって得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(3) (c) エポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物と(b) 不飽和二重結合を有する化合物の共重合体に、(a) 不飽和カルボン酸を反応させ、生成した2級の水酸基に(d) 多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(4) (e) 不飽和二重結合を有する酸無水物と(b) 不飽和二重結合を有する化合物の共重合体に、(f) 水酸基を有する化合物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(5) (e) 不飽和二重結合を有する酸無水物と(b) 不飽和二重結合を有する化合物の共重合体に、(f) 水酸基と不飽和二重結合を有する化合物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(6) (g) エポキシ化合物と(h) 不飽和モノカルボン酸を反応させ、生成した2級の水酸基に(d) 多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(7) (b) 不飽和二重結合を有する化合物とグリシジル（メタ）アクリレートの共重合体のエポキシ基に、

(i) 1分子中に1つのカルボキシル基を有し、エチレン性不飽和結合を持たない有機酸を反応させ、生成した2級の水酸基に(d) 多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂

(8) (j) 水酸基含有ポリマーに(d) 多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂

(9) (j) 水酸基含有ポリマーに(d) 多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂に、

(c) エポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物をさらに反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

【0016】前記したようなカルボキシル基含有感光性樹脂及びカルボキシル基含有樹脂は、単独で又は混合して用いてもよいが、いずれの場合でもこれらは合計で組成物全量の $10\sim80$ 質量%の割合で配合することが好ましい。これらのポリマーの配合量が上記範囲よりも少な過ぎる場合、形成する皮膜中の上記樹脂の分布が不均一になり易く、充分な光硬化性及び光硬化深度が得られ難く、選択的露光、現像によるパターニングが困難となる。一方、上記範囲よりも多過ぎると、焼成時のパターンのよれや線幅収縮を生じ易くなるので好ましくない。

【0017】また、上記カルボキシル基含有感光性樹脂及びカルボキシル基含有樹脂としては、それぞれ重量平均分子量 $1,000\sim100,000$ 、好ましくは $5,000\sim70,000$ 、及び酸価 $50\sim250\text{mg KOH/g}$ 、かつ、カルボキシル基含有感光性樹脂の場合、その二重結合当量が $350\sim2,000$ 、好ましくは $400\sim1,500$ のものを好適に用いることができる。上記樹脂の分子量が $1,000$ より低い場合、現像時の皮膜の密着性に悪影響を与える一方、 $100,000$ よりも高い場合、現像不良を生じ易いので好ましくない。また、酸価が 50mg KOH/g より低い場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が不充分で現像不良を生じ易く、一方、 250mg KOH/g より高い場合、現像時に皮膜の密着性の劣化や光硬化部（露光部）の溶解が生じるので好ましくない。さらに、カルボキシル基含有感光性樹脂の場合、感光性樹脂の二重結合当量が 350 よりも小さく、焼成時に残渣が残り易くなり、一方、 $2,000$ よりも大きいと、現像時の作業余裕度が狭く、また光硬化時に高露光量を必要とするので好ましくない。

【0018】本発明において光重合性モノマー（D）は、組成物の光硬化性の促進及び現像性を向上させるために用いる。光重合性モノマー（D）としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキ

シプロピルアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ボリウレタンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート、ベンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリアクリレート、ジベンタエリスリトールベンタアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート及び上記アクリレートに対応する各メタクリレート類；タル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、こはく酸、トリメリット酸、テレフタル酸等の多塩基酸とヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとのモノマー、ジ、トリ又はそれ以上のポリエステルなどが挙げられるが、特定のものに限定されるものではなく、またこれらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの光重合性モノマーの中でも、1分子中に2個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する多官能モノマーが好ましい。このような光重合性モノマー（D）の配合量は、前記有機バインダー（カルボキシル基含有感性樹脂及び／又はカルボキシル基含有樹脂）（C）100質量部当り20～100質量部が適当である。光重合性モノマー（D）の配合量が上記範囲よりも少ない場合、組成物の充分な光硬化性が得られ難くなり、一方、上記範囲を超えて多量になると、皮膜の深部に比べて表面部の光硬化が早くなるため硬化むらを生じ易くなる。

【0019】前記光重合開始剤（E）の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイシンエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オ、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1等のアミノアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2, 4-ジメチルオキサントン、2, 4-ジエチルオキサントン、2-クロロオキサントン、2, 4-ジイソプロピルオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；又はキサントン類；(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-ペンチルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルfosfifinオキサイ

ド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfifinオキサイド、エチル-2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルfosfifinオキサイド類；各種バーオキサイド類などが挙げられ、これら公知慣用の光重合開始剤を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの光重合開始剤（E）の配合割合は、前記有機バインダー（カルボキシル基含有感性樹脂及び／又はカルボキシル基含有樹脂）（C）100質量部当り1～30質量部が適当であり、好ましくは、5～20質量部である。

【0020】また、上記のような光重合開始剤（E）は、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ベンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類のような光増感剤の1種あるいは2種以上と組み合わせて用いることができる。さらに、より深い光硬化深度を要求される場合、必要に応じて、可視領域でラジカル重合を開始するチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュア-784等のチタノセン系光重合開始剤、ロイコ染料等を硬化助剤として組み合わせて用いることができる。

【0021】さらに、より深い光硬化深度を要求される場合、必要に応じて、熱重合触媒を前記光重合開始剤（E）と併用して用いることができる。この熱重合触媒は、数分から1時間程度にわたって高温におけるエージングにより未硬化の光重合性モノマーを反応させうるものであり、具体的には、過酸化ベンゾイル等の過酸化物、アゾイソブチロニトリル等のアゾ化合物等があり、好ましくは、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジバロニトリル、1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリックアシッド、2-メチル-2, 2'-アゾビスプロパンニトリル、2, 4-ジメチル-2, 2, 2'-アゾビスベンタンニトリル、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、2, 2, 2', 2'-アゾビス(2-メチルブタナミドオキシム)ジヒドロクロライド等が挙げられ、より好ましいものとしては環境にやさしいノンシアン、ノンハロゲンタイプの1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)が挙げられる。

【0022】本発明の組成物は、必要に応じて軟化点400～600℃のガラス粉末、シリカ粉末等の無機微粒子（F）を、本発明の黒色ペースト組成物の特性を損なわない量的割合で配合することができる。ガラス粉末は、焼成後の導体回路との密着性向上のため、耐熱性黒色顔料（A）100質量部当り500質量部以下、好ましくは300質量部以下の割合で添加できる。このガラ

ス粉末としては、ガラス転移点 (T_g) 300~500°C、ガラス軟化点 (T_s) 400~600°Cのものが好ましい。また、解像度の点からは、平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下のガラス粉末を用いることが好ましい。

【0023】上記のようなガラス粉末を黒色ペースト組成物に添加することにより、露光・現像後の皮膜は $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下で容易に焼成可能となる。但し、本発明の組成物では燃焼性の良好な有機バインダーが用いられ、ガラス粉末が溶融する前に脱バインダーが完了するように組成されているものの、ガラス粉末の軟化点が $400\text{ }^\circ\text{C}$ より低いと、これよりも低い温度で溶融が生じて有機バインダーを包み込み易くなり、残存する有機バインダーが分解することによって組成物中にプリスターが生じ易くなるので好ましくない。ガラス粉末としては、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化リチウム又は酸化亜鉛などを主成分とする非結晶性フリットが好適に使用できる。

【0024】黒色ペースト組成物に多量の無機フィラーやガラス粉末を配合した場合、得られる組成物の保存安定性が悪く、ゲル化や流動性の低下により塗布作業性が悪くなる傾向がある。従って、本発明の組成物では、組成物の保存安定性向上のため、無機フィラーやガラス粉末の成分である金属あるいは酸化物粉末との錯体化あるいは塩形成などの効果のある化合物を、安定剤として添加することが好ましい。安定剤としては、硝酸、硫酸、塩酸、ホウ酸等の各種無機酸；マロン酸、アジピン酸、ギ酸、酢酸、アセト酢酸、クエン酸、ステアリン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、ベンゼンスルホン酸、ズルファミン酸等の各種有機酸；リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、リン酸メチル、リン酸エチル、リン酸ブチル、リン酸フェニル、亜リン酸エチル、亜リン酸ジフェニル、モノ（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート等の各種リン酸化合物（無機リン酸、有機リン酸）などの酸が挙げられ、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。このような安定剤は、前記のガラス粉末や無機微粒子（F）100質量部当り0.1~10質量部の割合で添加することが好ましい。

【0025】シリカ粉末としては、特に合成アモルファスシリカ微粉末が望ましく、その具体例としては、日本エアロジル（株）製のAEROSIL（登録商標）50、130、200、200V、200CF、200FAD、300、300CF、380、OX50、TT600、MOX80、MOX170、COK84、日本シリカ工業（株）製のNippsil（登録商標）AQ、AQ-S、VN3、LP、L300、N-300A、ER-R、ER、RS-150、ES、NS、NS-T、NS-P、NS-KR、NS-K、NA、KQ、KM、DS等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、一次粒子

径が $5\sim50\text{ nm}$ 、比表面積が $50\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ のものが好ましい。

【0026】上記のような合成アモルファスシリカ微粉末を、前記したような光硬化性樹脂組成物に添加すると、焼成工程において骨材として働き焼成時の変形を抑えることができるためである。

【0027】本発明においては、塗布工程におけるペーストの粘度調整、ならびに乾燥による造膜と接触露光を可能とさせるために、希釈剤として有機溶剤を配合することができる。具体的には、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、カルピトール、メチルカルピトール、ブチルカルピトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ブチルカルピトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの酢酸エステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、テルビネオールなどのアルコール類；オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0028】本発明の黒色ペースト組成物は、さらに必要に応じて、シリコーン系、アクリル系等の消泡・レベリング剤、皮膜の密着性向上のためのシランカップリング剤、等の他の添加剤を配合することもできる。さらにもまた、必要に応じて、公知慣用の酸化防止剤や、保存時の熱的安定性を向上させるための熱重合禁止剤、焼成時における基板との結合成分としての金属酸化物、ケイ素酸化物、ホウ素酸化物などの微粒子を添加することもできる。

【0029】本発明の黒色ペースト組成物は、ペースト状態もしくはPET等の合成樹脂フィルム上に製膜してフィルム状の形態であってもよい。予めフィルム状に成膜されている場合には基板上にラミネートすればよいが、ペースト状組成物の場合、スクリーン印刷法、ペーパーコーター、ブレードコーナーなど適宜の塗布方法で基板、例えばPDPの前面基板となるガラス基板に塗布し、次いで指触乾燥性を得るために熱風循環式乾燥炉、遠赤外線乾燥炉等で例えば約 $60\sim120\text{ }^\circ\text{C}$ で $5\sim40$ 分程度乾燥させて有機溶剤を蒸発させ、タックフリーの塗膜を得る。その後、選択的露光、現像、焼成を行なって所定のパターンの電極回路、ブラックマトリクスを形成する。

【0030】露光工程としては、所定の露光パターンを有するネガマスクを用いた接触露光及び非接触露光が可能である。露光光源としては、ハロゲンランプ、高圧水銀灯、レーザー光、メタルハライドランプ、ブラックランプ、無電極ランプなどが使用される。露光量としては50~1000mJ/cm²程度が好ましい。

【0031】現像工程としてはスプレー法、浸漬法等が用いられる。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウムなどの金属アルカリ水溶液や、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン水溶液、特に約1.5質量%以下の濃度の希アルカリ水溶液が好適に用いられるが、組成物中のカルボキシル基含有樹脂のカルボキシル基がケン化され、未硬化部(未露光部)が除去されればよく、上記のような現像液に限定されるものではない。また、現像後に不要な現像液の除去のため、水洗や酸中和を行なうことが好ましい。

【0032】焼成工程においては、現像後の基板を空気中又は窒素雰囲気下で約400~600℃の加熱処理を行ない、所望のパターンを形成する。なお、この時の昇温速度は、20℃/分以下に設定することが好ましい。

【0033】なお、本発明の黒色ペースト組成物において、光重合性モノマー(D)と光重合開始剤(E)を含まない非感光性の組成物の場合は、エッチングレジストを設けてエッチングすることにより黒色パターンを形成することができる。特に白黒二層構造のバス電極の場合は、白層の露光、現像の際に同時に黒層を現像する方法を採用することもできる。

上層(白層)用導電性ペースト:

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オ	5.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	80.0部
銀粉	450.0部
低融点ガラス粉末	22.0部
次亜リン酸	1.0部

【0037】

下層(黒層)用ペースト:

組成物例1

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オ	15.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	70.0部
四三酸化コバルト	35.0部
低融点ガラス粉末	70.0部
マロン酸	1.0部
I TOフリット	3.0部

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、以下において「部」は、特に断りのない限りすべて重量であるものとする。

合成例1

温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、メチルメタクリレートとメタクリル酸を0.87:0.13のモル比で仕込み、溶媒としてジプロピレングリコールモノメチルエーテル、触媒としてアソビスイソブチロニトリルを入れ、窒素雰囲気下、80℃で2~6時間攪拌し、樹脂溶液として有機バインダーAを得た。この有機バインダーA中の共重合樹脂は、重量平均分子量が約10,000、酸価が74mg KOH/gであった。なお、得られた共重合樹脂の重量平均分子量の測定は、島津製作所製ポンプLC-6ADと昭和電工製カラムShodex(登録商標)KF-804、KF-802を三本つなぎ高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

【0035】このようにして得られた有機バインダーAを用い、以下に示す組成比にて配合し、攪拌機により攪拌後、3本ロールミルにより練肉してペースト化を行なった。なお、低融点ガラス粉末としては、Bi₂O₃ 50%、B₂O₃ 15%、ZnO 15%、SiO₂ 6%、BaO 17%を粉碎し、熱膨張係数α₃₀₀=8.5×10⁻⁷/℃、ガラス転移点460℃、平均粒径1.6μmとしたものを使用した。

【0036】

【0038】

組成物例2

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
(4-モルフォリノフェニル) ブタン-1-オン	15.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	70.0部
四三酸化コバルト	35.0部
低融点ガラス粉末	70.0部
マロン酸	1.0部
I TOフリット	7.0部

【0039】

組成物例3

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
(4-モルフォリノフェニル) ブタン-1-オン	15.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	70.0部
四三酸化コバルト	35.0部
低融点ガラス粉末	70.0部
マロン酸	1.0部
SnO ₂ フリット	7.0部

【0040】

組成物例4

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
(4-モルフォリノフェニル) ブタン-1-オン	15.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	70.0部
Cu-Cr-Mn系黒色複合酸化物 (CuO-Cr ₂ O ₃ -Mn ₂ O ₃)	35.0部
低融点ガラス粉末	70.0部
マロン酸	1.0部
I TOフリット	7.0部

【0041】

比較組成物例1

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
(4-モルフォリノフェニル) ブタン-1-オン	15.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	70.0部
四三酸化コバルト	35.0部
低融点ガラス粉末	70.0部
マロン酸	1.0部

【0042】

比較組成物例2

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
(4-モルフォリノフェニル) ブタン-1-オン	15.0部

ジプロピレンジコールモノメチルエーテル	70. 0部
四三酸化コバルト	35. 0部
低融点ガラス	70. 0部
マロン酸	1. 0部
銀粉	7. 0部
ジプロピレンジコールモノメチルエーテル	70. 0部

【0043】接触抵抗値：ITO膜付きPD200（旭硝子社製、高歪点ガラス）のITO面に、評価用黒ペーストを200メッシュのポリエステルスクリーンを用いて全面にペタ印刷を行い、次いで、熱風循環式乾燥炉にて90℃で40分間乾燥して指触乾燥性の良好な皮膜を形成した。その後、光源をメタルハライドランプとし、組成物上の積算光量が600mJ/cm²となるように印刷部分の半分をペタ露光した後、液温30℃の0.4wt%Na₂CO₃水溶液を用いて現像を行い、水洗した。次に、上層（白層）用導電性ペーストを325メッシュのステンレススクリーンをもちいて全面に塗布し、次いで熱風循環式乾燥炉にて90℃で30分間乾燥して指触乾燥性の良好な白黒2層と白単層の皮膜を形成した。その後、白黒2層部分をバターン寸法300μm×3cmのネガマスクを用いて組成物上の積算量が400mJ/cm²となるようにバターン露光した後、液温30℃の0.4wt%Na₂CO₃水溶液を用いて現像を行い、水洗した。最後に、空気券囲気下にて5℃/分で昇温し、600℃で30分間焼成して基板を作製した。こうして得られた白黒2層ラインパターン上の任意点とITO上の任意点との間の抵抗値（テスターにて測定）と距離を数点測定してグラフを作成し、そこから接触抵抗値を求めた。

【0044】L*, a*, b*値：

白黒2層

ITO膜付きPD200のITO面に評価用ペーストを200メッシュのポリエステルスクリーンを用いて全面にペタ印刷を行い、次いで、熱風循環式乾燥炉にて90℃で40分間乾燥して指触乾燥性の良好な皮膜を形成した。次に、上層（白層）用導電性ペーストを325メッシュのステンレススクリーンをもちいて全面に塗布し、

次いで熱風循環式乾燥炉にて90℃で30分間乾燥して指触乾燥性の良好な白黒2層と白単層の皮膜を形成した。最後に、空気券囲気下にて5℃/分で昇温し、600℃で30分間焼成して基板を得た。こうして得られた焼成皮膜について、色調色彩色差計（ミノルタカメラ製、CR-211）を用いてL*, a*, b*表色系の値をJIS-Z-8729に従って非塗布面側から測定し、明度を表す指標であるL*値を黒色度の指標として、a*値を赤色度の指標として、b*値を黄色度の指標として評価した。このL*値が小さいほど黒色度に優れ、a*値が低いほど赤色度が低く、b*値が低いほど黄色度が低い。

黒単層

PD200のTOP面に評価用ペーストを200メッシュのポリエステルスクリーンを用いて全面にペタ印刷を行い、次いで、熱風循環式乾燥炉にて90℃で40分間乾燥して指触乾燥性の良好な皮膜を形成した。次に、空気券囲気下にて5℃/分で昇温し、600℃で30分間焼成して基板を得た。こうして得られた焼成皮膜のL*, a*, b*値の測定を行った。

【0045】その結果を表1に示す。この表に示す結果から明らかのように、本発明の黒色ペースト組成物によれば、接触抵抗値を悪化させることなく、優れたL*, a*, b*値が得られることがわかる。即ち、本発明の黒色ペースト組成物によれば、焼成後において白黒二層構造のバス電極における白層部分と透明電極（ITO層）との接触抵抗が低く、かつパネルの黒色度が高く、しかも黄変のない焼成皮膜を形成することができる。

【0046】

【表1】

物 性		実 施 例				比 較 例	
		組成物 例 1	組成物 例 2	組成物 例 3	組成物 例 4	比較組 成物例 1	比較組 成物例 2
黒層乾燥膜厚 (μm)		7	7	7	7	7	7
白黒 2 層 /ITO	L*	5.35	5.76	5.21	5.80	4.66	8.01
	a*	0.34	0.19	0.18	0.15	-0.07	0.43
	b*	0.75	1.20	0.65	0.51	1.22	1.14
ブラックマトリックス /PD200	L*	5.26	5.35	5.59	5.74	4.84	4.01
	a*	-0.26	-0.37	-0.30	-0.51	-0.56	-0.52
	b*	0.36	0.97	0.69	0.28	0.11	3.6
接触抵抗値 (Ω)		34	35	38	37	62	33

【0047】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、焼成後において白黒二層構造のバス電極における白層部分と透明電極（ITO層）との接触抵抗が低く、かつパネルの黒色度が高く、しかも黄変のない焼成皮膜を形成できる黒色ペースト組成物を提供することができる。その結果、かかる黒色ペースト組成物から高精細の黒色パターン、具体的には前面基板に形成される白黒二層構造のバス電極において、接触抵抗が低く、かつ充分な黒色度を有する黒層（下層）電極回路、ならびに充分な黒さを有するブラックマトリックスを形成した前面基板を備えるPDPを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

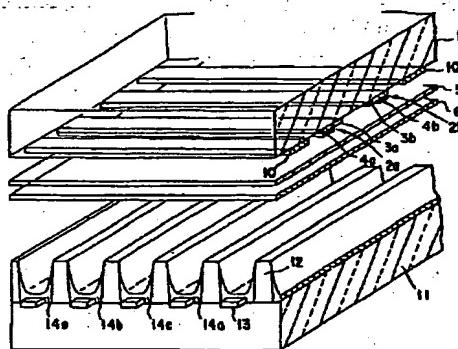
【図1】面放電方式のAC型PDPの部分分解斜視図で

ある。

【符号の説明】

- 1 前面ガラス基板
- 2a, 2b 表示電極
- 3a, 3b 透明電極
- 4a, 4b バス電極
- 5 透明誘電体層
- 6 保護層
- 10 ブラックマトリックス
- 11 背面ガラス基板
- 12 リブ
- 13 アドレス電極
- 14a, 14b, 14c 融光体膜

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5C027 AA01 AA02
5C040 FA01 FA04 GB03 GB14 GC18
GH07